

Rec'd PCT/PTO 19 JUL 20

10/501813  
PCT/JP03/00354

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 1月18日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-010665

[ST.10/C]:

[JP2002-010665]

出 願 人  
Applicant(s):

科学技術振興事業団  
株式会社荏原製作所  
札幌エレクトロプレイング工業株式会社

REC'D 14 MAR 2003

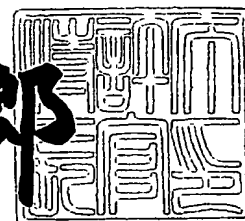
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010158

【書類名】 特許願

【整理番号】 P014P05

【提出日】 平成14年 1月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25D 3/56

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市北区新琴似1条9-7-8

【氏名】 成田 敏夫

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市中央区大通西18-1-36 インフィニ  
ート大通801

【氏名】 林 重成

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市北区北22条西3-1-23 フラワーN  
22 505

【氏名】 吉岡 隆幸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4-2-1 株式会社荏原総合研  
究所内

【氏名】 八鍬 浩

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市西区発寒6条5-2-21 コーポ6条2  
01

【氏名】 相馬 道明

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市北区北20条西7-18-612 北大ア  
カデミーハウス303

【氏名】 福本 倫久

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【特許出願人】

【識別番号】 592001056

【氏名又は名称】 札幌エレクトロプレイティング工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解めっきによる高濃度Re合金皮膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 過レニウム酸イオンを0.1～8.0mol/l、ニッケル、鉄、コバルトから選ばれる少なくとも1種のイオンの総量を0.005～2.0mol/l、Cr(III)イオンを0.1～4.0mol/l、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を0.0001mol/l以上5.0mol/l以下含有し、pHが、0～8、液温が、10～80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とする電解めっきによる高濃度Re合金皮膜の形成方法。

【請求項 2】 浴中に、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種以上のイオンが含有される場合、浴中のイオンのリチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量が、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種以上のイオンの総量よりも多いことを特徴とする請求項1に記載の電解めっきによる高濃度Re合金皮膜の形成方法。

【請求項 3】 形成される合金皮膜の組成が、原子組成で $65\% \leq \text{Re} < 98\%$ 、不可避的な不純物を除いて残りがNi、Fe、Coの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の電解めっきによる高濃度Re合金皮膜の形成方法。

【請求項 4】 めっき浴が、全金属イオン濃度に対して0.1以上5.0当量以下の濃度の有機酸を含有することを特徴とする請求項1に記載の電解めっきによる高濃度Re合金皮膜の形成方法。

【請求項 5】 0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の硫酸イオン、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の塩化物イオンを含有することを特徴とする請求項1に記載の電解めっきによる高濃度Re合金皮膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温装置部材用の耐食合金皮膜などに用いられるRe合金皮膜の形成方法に関わる。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ジェットエンジンやガスタービンのブレードなどに用いられるNi基超合金基材は耐酸化性や耐腐食性が強く求められる。このため、表面にAl等の拡散処理を行い、例えば、 $Al_2O_3$ 皮膜を施して高温耐酸化性を得ている。しかし、その性能は十分ではなく、基材にPtなどを用いた拡散バリアーを設けるなどの手段が開発されている。この拡散バリアー層としてReを用いると耐高温腐食性が向上させることができる。また、Reは、耐熱衝撃性に優れ、ロケットエンジンの燃焼器などの各種燃焼器や高温用ノズルなどの高温部材として使用されている。これまで、Re皮膜やRe合金皮膜の形成方法としては下記のようなものが知られている。

## 【0003】

## (1) スパッタ法または物理蒸着法

膜厚や組成の制御が容易である一方、①基材の大きさや形状に制限が多い、②装置が大掛かりで、操作も複雑である、③欠陥やき裂の多い皮膜が形成される、などの問題点を持つ。

## (2) 溶射法

①欠陥の多い皮膜が形成される、②薄い膜( $10\mu m$ 以下)の形成に不向きである、③歩留まりが悪く不経済である、などの問題点を持つ。

## (3) Re合金の電解めっき方法

Re含有量が最高で50重量%(原子組成ではより低い割合となる)のNi-Cr-ReやRe含有量が最高で85重量%(63原子%)の電気接点用のRe-Ni合金のめっきなどが知られているが、Reの含有量が低い。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、原子組成でReが65%以上98%未満で、不可避免的な不純物を除いて残りをNi、Fe、Coの少なくとも1種とすることを特徴とする高濃度Re合金皮膜を、電解めっきにより形成する方法を提供する。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、高濃度Re合金皮膜の水溶液電解めっき方法について検討した結果、めっき浴中からカリウムイオンを排除/または濃度を小さくし、代わりに適量のリチウムイオンおよび/またはナトリウムイオンを含有させることで、原子組成でReが65%以上98%未満の高濃度Re合金皮膜の形成が可能であることを見出した。

## 【0006】

すなわち、本発明は、過レニウム酸イオンを $0.1 \sim 8.0 \text{ mol/l}$ 、ニッケル、鉄、コバルトの少なくとも1種のイオンの総量を $0.005 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ 、Cr(III)イオンを $0.1 \sim 4.0 \text{ mol/l}$ 、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を $0.0001 \text{ mol/l}$ 以上 $5.0 \text{ mol/l}$ 以下含有するpHが、 $0 \sim 8$ 、液温が、 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴する電解めっき方法であり、これによって、耐熱耐食性合金皮膜となる高濃度Re合金のめっきが可能となる。

## 【0007】

過レニウム酸イオンが $0.1 \text{ mol/l}$ 未満では、めっき中に原子組成で65%以上のReは含まれず、 $8.0 \text{ mol/l}$ より多いと浴中に不溶性物質を生成する。また、ニッケル、鉄、コバルトの少なくとも1種のイオンの総量が $0.005$ 未満ではめっき効率が著しく低下し、 $2.0 \text{ mol/l}$ より多いとめっき中のRe濃度が原子組成で65%未満となる。

## 【0008】

さらに、Cr(III)イオンが、 $0.1 \text{ mol/l}$ 未満では、めっき電流効率が著しく低下し、 $4.0 \text{ mol/l}$ より多いと不溶性物を生じて液の流動性が損なわれる。以上の条件を満たしていても、リチウムイオンとナトリウムイオンの少なくとも一種の総量を $0.0001 \text{ mol/l}$ 以上含まないとめっき中のRe濃度は原子組成で65%未満となる。

## 【0009】

一方、リチウムイオンとナトリウムイオンの少なくとも一種の総量が $5.0 \text{ mol/l}$ より多くなると、浴中に不溶性物質を生成し、液の流動性が損なわれる。したがって、過レニウム酸イオンを $0.1 \sim 8.0 \text{ mol/l}$ 、ニッケル、鉄、コバルトの少なくとも1種のイオンの総量を $0.005 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ 、Cr(III)イオンを $0.1 \sim 4.0 \text{ mol/l}$ 、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を $0.0001 \text{ mol}$

/l以上5.0mol/l以下に限定した。

【0010】

めっき浴のpHは0～8、めっきが行われる液温は10～80℃が好ましい。これらによって被覆力が高く、組成が均一なめっきが得られる。pHが0未満ではめっきの被覆力が低下し、8より大きいと不溶性物質が多く液の流動性が損なわれる。また、めっきが行われる液温が10℃より低いと電解析出効率が著しく低下し、80℃より高いと被覆力が低下する。したがって、浴のpHは0～8、めっきが行われる液温は10～80℃に限定した。より好ましくは、浴のpHが2～5、めっきが行われる温度が40～60℃である。

【0011】

また、本発明は、浴中に、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種以上のイオンが含まれる場合、浴中のリチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量が、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種以上のイオンの総量よりも多いことを特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、より高濃度Reを含有するRe合金めっきが可能となる。

【0012】

リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量が、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種以上のイオンの総量以下では十分な効果は得られない。したがって、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量は、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも一種以上のイオンの総量よりも多く限定した。

【0013】

また、本発明は、形成される合金皮膜の組成が、原子組成で $65\% \leq \text{Re} < 98\%$ 、不可避免的な不純物を除いて残りがNi、Fe、Coの少なくとも1種である上記の電解めっき方法であり、これによって、基材および目的に応じた機能を付与することが可能となる。

## 【0014】

また、本発明は、めっき浴が、有機酸を含有する上記の電解めっき方法であり、これによって、皮膜組成の制御が容易になる。有機酸の種類および濃度を特定することによって、より正確に皮膜組成の制御を可能とする。有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して0.1当量未満であると十分な効果は得られず、5.0当量より多いとめっき中に合金元素であるNi、Fe、Coがほとんど含まれなくなる。したがって、有機酸濃度は0.1以上5.0当量以下に限定した。

## 【0015】

有機酸は、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、およびアミノ酸から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。カルボン酸は、ギ酸、プロピオン酸、酢酸、シュウ酸、アクリル酸、マロン酸、エチレンジアミン4酢酸またはこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。ヒドロキシカルボン酸は、乳酸、ヒドロキシ酪酸、グリコール酸、マンデル酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、クエン酸またはこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。アミノ酸は、グリシン、アラニン、プロリン、バリン、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、セリン、システイン、アスパラギン、グルタミン、チロシンから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

## 【0016】

また、本発明は、めっき浴が、0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の硫酸イオン、および0.0001mol/l以上5.0mol/l以下の塩化物イオンを含有することを特徴とする上記の電解めっき方法であり、これによって、液間電圧の低下、およびめっきの被覆力向上が可能となると共に、安定した皮膜組成を得ることができる。上記のイオンが0.0001mol/l未満では、これらの効果は不十分であり、5.0mol/lより多いと不溶性物質を生じ、液の流動性を損なう。したがって、これらのイオン濃度は0.0001mol/l以上5.0mol/l以下に限定した。

## 【0017】

## 【実施例】

## 実施例 1

基材として銅板を脱脂洗浄して用いた。めっき液は、過レンニウム酸イオン (1.



5mol/l)、硫酸ニッケル (0.5mol/l)、塩化クロム (0.3mol/l)、クエン酸 (1.5mol/l) を含有する水溶液を使用した。pHは3~8の範囲で調整し、この際pH調整を行う試薬を、水酸化リチウムとした。液温は50℃、電流密度は100mA/cm<sup>2</sup>、電解時間は1時間とした。その際のめっき皮膜厚さは約10~30 μmであった。

【0018】

#### 実施例 2

pH調整を行う試薬を、水酸化リチウムに代えて水酸化ナトリウムを用いた以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

#### 実施例 3

pH調整を行う試薬を、水酸化リチウムとその 1 / 2 量の水酸化カリウムを用いた以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

#### 比較例 1

pH調整を行う試薬を、水酸化リチウムに代えて水酸化カリウムを用いた以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

【0019】

蛍光X線分析により求めた実施例のめっき皮膜組成を以下に示す。図 1 は、実施例 1 の水酸化リチウムを、図 2 は、実施例 2 の水酸化ナトリウムを、図 3 は、比較例 1 の水酸化カリウムを、図 4 は、実施例 3 の水酸化リチウムとその 1 / 2 の量の水酸化カリウムを用いてpH調整した場合の結果で、横軸にpH、縦軸にめっき皮膜の原子組成を示している。

【0020】

図 1 より、実施例 1 の水酸化リチウムを用いた場合、pHが3~8の範囲において、原子組成で80%以上のReを含有した合金皮膜が得られることが分かる。図 2 より、実施例 2 の水酸化ナトリウムを用いた場合、水酸化リチウムを用いた場合よりもRe濃度が若干減少するものの、原子組成で70~80%のReを含有する皮膜が得られることが分かる。これに対し、比較例 1 の水酸化カリウムを用いた場合は、図 3 に示すように、実施した全てのpH範囲においてRe濃度は原子組成で60%以下であり、目的とする高濃度のReを含有する皮膜は得られない。一方、実施例 3 のカリウムイオンの 2 倍の量のリチウムイオンを添加した場合は、図 4 に示すよう

に、原子組成で約70%のRe合金めっきが得られることが分かる。

【0021】

以上より、めっき液中に多量のカリウムイオンが混入すると目的とする高濃度のReを含有する皮膜は得られないこと、また、浴中にはリチウムイオンまたはナトリウムイオン、好ましくはリチウムイオンを含ませることが必要となることが分かる。

【0022】

【発明の効果】

高温装置部材用耐食合金皮膜などに用いられる高Re合金を、水溶液電解めっきによって形成できることで、複雑形状を持つ装置部材に対しても、簡便に、かつ安価に耐熱・耐食性を付与することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、実施例1のLiOHを用いた場合のめっき浴のpHとめっき皮膜の合金組成の関係を示すグラフである。

【図2】

図2は、実施例2のNaOHを用いた場合のめっき浴のpHとめっき層の合金組成の関係を示すグラフである。

【図3】

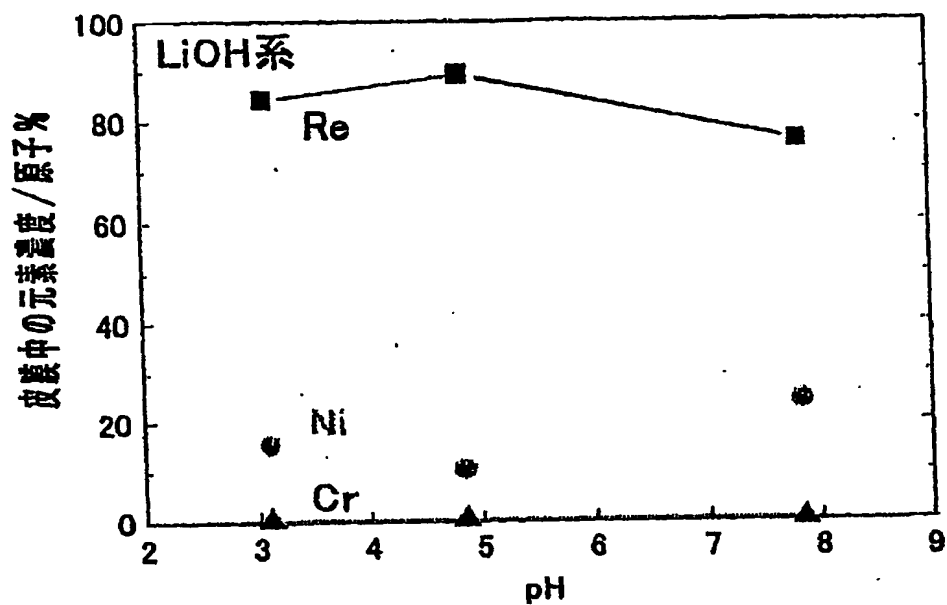
図3は、比較例1のKOHを用いた場合のめっき浴のpHとめっき層の合金組成の関係を示すグラフである。

【図4】

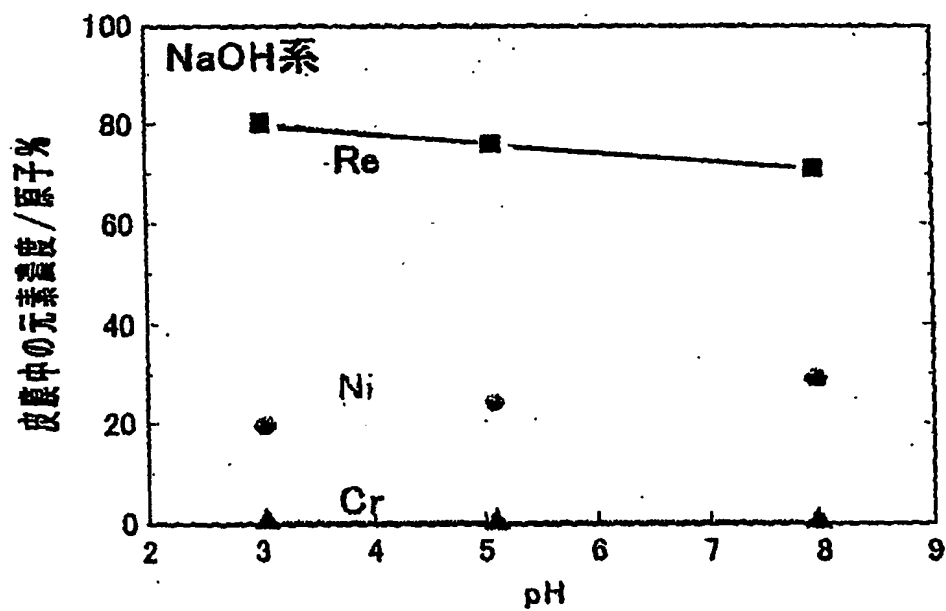
図4は、実施例3のLiOHとその1/2の量のKOHを添加しためっき浴のpHとめっき層の合金組成の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

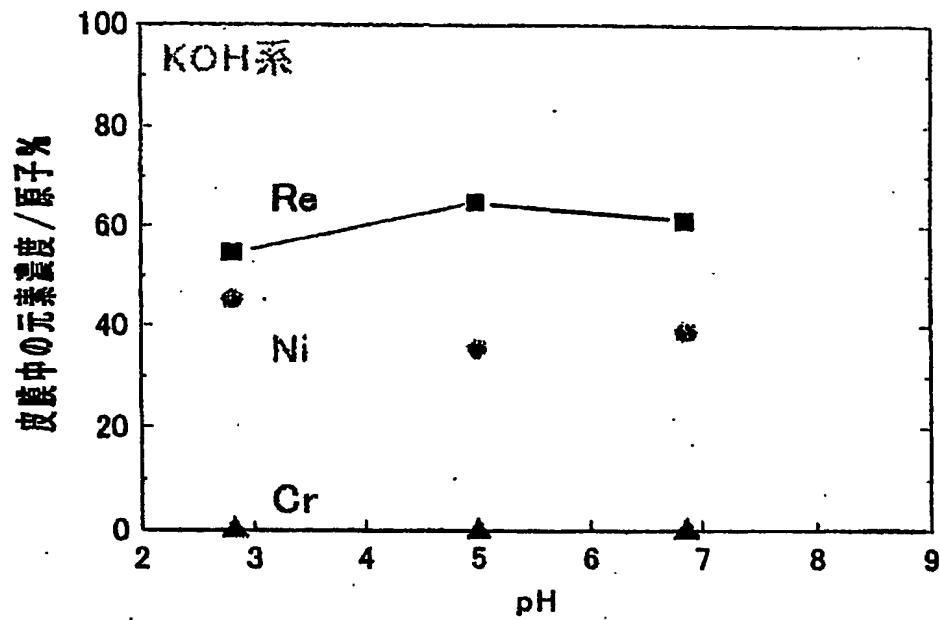
【図1】



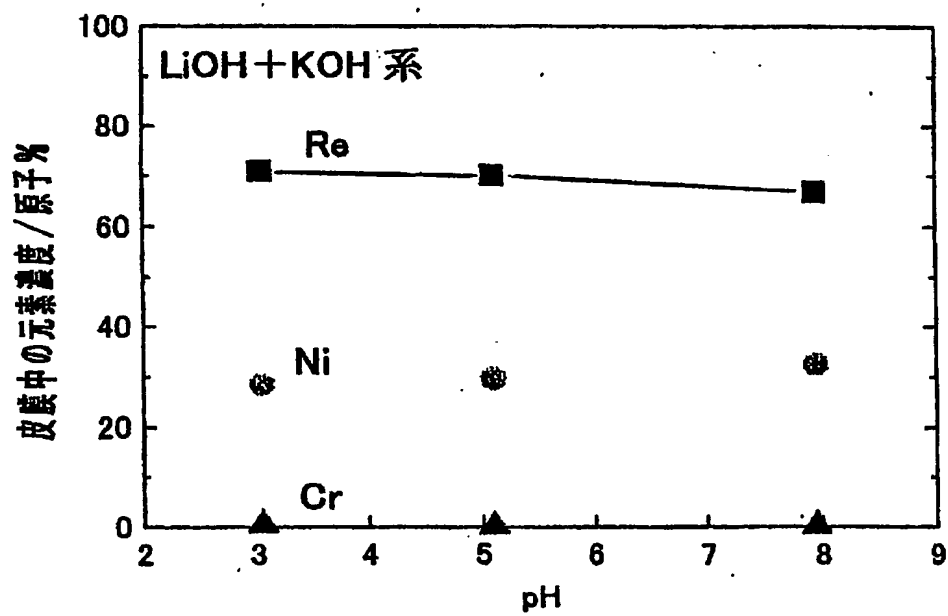
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 タービンブレードなどの高温装置部材用の耐食合金皮膜などに用いられる高濃度Re合金皮膜を水溶液電解めっきにより形成する方法を提供する。

【構成】 過レニウム酸イオンを0.1～8.0mol/l、ニッケル、鉄、コバルトから選ばれる少なくとも1種のイオンの総量を0.005～2.0mol/l、Cr(III)イオンを0.1～4.0mol/l、リチウムイオンとナトリウムイオンから選ばれる少なくとも1種の総量を0.0001mol/l以上5.0mol/l以下含有し、pHが、0～8、液温が、10～80℃である水溶液からなるめっき浴を用いる。合金皮膜の組成は、原子組成で $65\% \leq \text{Re} < 98\%$ 、不可避免的な不純物を除いて残りをNi、Fe、Coの少なくとも1種とすることができる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1993年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000239]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町11番1号
氏 名	株式会社荏原製作所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592001056]

1. 変更年月日 1991年12月26日

[変更理由] 新規登録

住 所 北海道札幌市西区発寒13条12丁目2番15号

氏 名 札幌エレクトロプレイティング工業株式会社